

润滑油摩擦改进剂及其制备方法和应用

本申请要求享有 2021 年 7 月 6 日提交的以下专利申请的优先权：发明名称为“润滑油摩擦改进剂及其制备方法和应用”，申请号为 CN 202110761894.6 的中国专利申请，其全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本发明属于润滑油技术领域，特别涉及润滑油摩擦改进剂及其制备方法和应用。

背景技术

氟化工行业兴起于上个世纪三十年代。氟化合物因具有独特的性能，而得到了人们的广泛重视，并迅速应用于纺织、电子、航空航天、半导体、医疗等领域。随着科技的发展，越来越多的含氟精细化工产品被开发出来，其应用领域也愈加的广泛，氟化工产品已经成为生活中常见的化工产品，氟化工亦成为化工行业中的重要分支。

氟化工产品包括无机氟化合物和有机氟化合物。无机氟化合物包括氢氟酸、氧化氟化物、含氟气体以及氟盐等，全球无机氟产品约有近百种左右，无机氟化合物仍然是我国氟化工行业的主要产品。有机氟化合物是在无机氟化合物的基础上发展起来的，主要有 ODS 及其替代品、氟橡胶、氟涂料及含氟精细化学品等。随着氟化工的不断发展，其中性能独特的含氟精细化工产品对航空航天、汽车、医药、电子电器行业起到了重要的支撑作用，如应用于航天飞船的全氟聚醚油。同时，经济的快速发展为含氟精细化工产品的应用提供了广阔的应用空间，全球含氟精细化工产品已经超过了近万种，产值已经占到氟化工产业的 70%，是氟化工乃至整个化工行业研究热点。

氟油由于具有高度稳定性、抗氧化性、抗腐蚀性的特性，日益受到人们的重视，目前已经广泛应用于纺织、化工、电子、电气、机械、核工业、航天介质、磁介质等领域。氟油是极端环境下不可替代的特殊润滑油，国外主要生产厂家有：美国杜邦、日本大金和意大利 Montefluos 公司，年产量为几十万千克，主要销往西欧和日本等发达国家，并且产量和种类都在日益增长。以氟油改性得到的氟碳表面活性剂种类已达六千多种，产品正向系列化、功能化、普遍化发展。在我国，目前仅国内公司有中国石化润滑油公司、上海艾肯化工、福建永泓高新等有少量的全氟聚醚油产品出售，产品种类很少，产品质量与国外相比还有较大差

距。

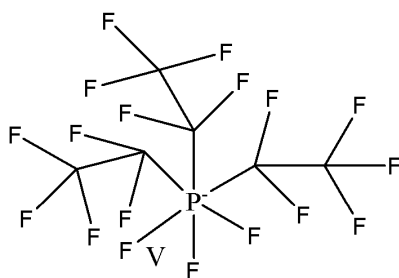
氟油的合成技术一直是相关企业的高度商业秘密。与此同时，单一氟油很难满足核工业、航天工业、军工等苛刻条件下的润滑需求。为此，需要在氟油加入添加剂，补充并完善其性能要求。由于氟油溶解能力有限，很少有添加剂能加入并改善其性能。添加剂在含氟油中的分散和稳定成为限制其应用的主要问题之一。而这些油溶性添加剂技术被国外公司控制，成为制约国家润滑技术精、深发展的掐脖子问题。目前我国高性能的氟油、氟碳表面活性剂等仍主要依赖进口。在市场上仅有杜邦、苏威公司出售含氟添加剂，并且这些添加剂直接添加到氟油中，防止含氟添加剂技术泄露。所以必须加大高性能的氟油及相关产品的研发力度，以满足日益增长的市场需求。

发明内容

鉴于此，本发明的目的是针对现有技术中存在的技术问题，提供润滑油摩擦改进剂及其制备方法和应用，本发明的润滑油摩擦改进剂与氟油和氟脂的溶解性好，添加后在氟油和氟脂中不出现沉淀，可以明显改善诸如氟油和氟脂的润滑油的抗磨损性能。

本发明的目的是通过以下技术方案实现的。

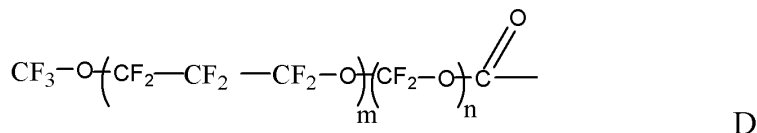
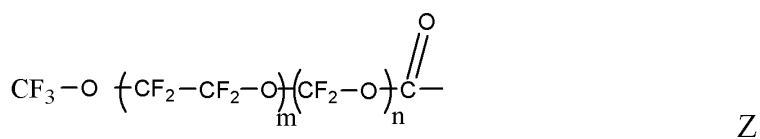
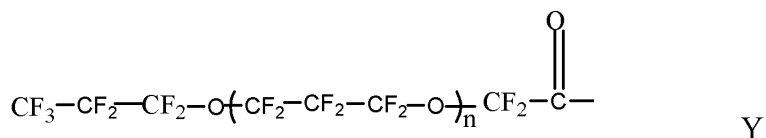
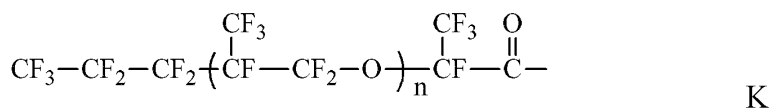
第一方面，本发明提供了润滑油摩擦改进剂，所述润滑油摩擦改进剂的化学式为 $A_xB^{y+}(C^-)_y$ ，其中，A 表示全氟聚醚酰基， B^{y+} 表示具有 x 个氨基和 y 个铵离子 ($-NH_3^+$) 的阳离子基团， C^- 为 BF_4^- (四氟化硼阴离子)、 PF_6^- (六氟磷酸阴离子)、 AsF_6^- (六氟砷酸阴离子)、三氟三(五氟乙基)磷酸阴离子 (FAP^- ，其结构如式 V 所示)、双三氟甲基磺酰亚胺阴离子 ($TFSI^-$)、 $Mn_2O_4^-$ (锰酸根) 或 ClO_4^- (高氯酸根)，x 为大于等于 1 的整数，y 大于等于 1 的整数，且 $x+y \geq 2$ 。



本发明中，基团 A 与 B^{y+} 中的氨基经由共价键连接，由此可以形成酰胺基团 ($-CONH-$)，而 C^- 与 B^{y+} 中的铵离子经由离子键连接。本申请发明人发现，化学式为 $A_xB^{y+}(C^-)_y$ 的润滑油摩

擦改进剂在氟油和氟脂的润滑油中溶解性好,添加后在氟油和氟脂中不出现沉淀,可以明显改善诸如氟油和氟脂的润滑油的抗磨损性能。

根据本发明提供的润滑油摩擦改进剂,其中,A为式K、Y、Z或D所示的基团:



其中,m和n各自独立地为正整数,优选地,m为1~99,n为1~10。

本发明中,m可以为1、2、3、4、5、10、15、20、25、30、40、50、60、70、80、90、99以及他们之间的范围。类似地,n可以1、2、3、4、5、6、7、8、9、10或由它们组成的范围。

在一些实施方案中,A为式K所示的基团;以及在另一些实施方案中,A为式Z或D所示的基团,且m/n值为0.2~25,优选为0.2~15,更优选为0.2~10。

根据本发明提供的润滑油摩擦改进剂,其中,B可以为多元胺化合物或树状分子。相应地, B^{y+} 表示具有x个氨基和y个铵离子的多元胺阳离子基团或树状分子阳离子基团。

本发明中,术语“多元胺化合物”是指分子中含有两个或两个以上氮的胺。适合用于本发明的多元胺化合物的实例包括但不限于:乙二胺、三乙基二胺、对联苯二胺、1,4-二苯胺或1,4-二苯甲胺和三(2-胺乙基)胺。

适合用于本发明的树状分子的实例包括但不限于:以乙二胺、三乙基二胺、对联苯二胺、1,4-二苯胺、1,4-二苯甲胺或三(2-胺乙基)胺为核的聚酰胺-胺型(PAMAM)树状分子,树状分子的代数优选为0~10,更优选为0~4,最优选为0~3。例如,B为以乙二胺为核的PAMAM树状分子,其代数为0或1。

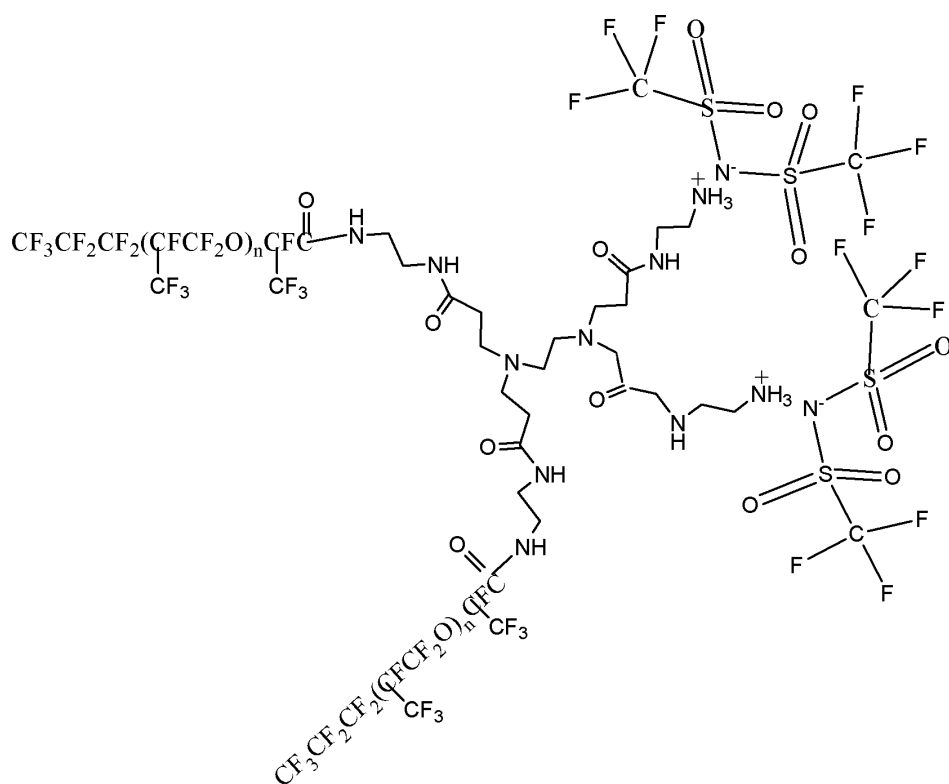
根据本发明提供的润滑油摩擦改进剂，其中， $A_xB^{y+}(C^-)_y$ 中， $x+y \geq 3$ ，优选地， $x+y \geq 4$ 。

根据本发明提供的润滑油摩擦改进剂，其中，B 为树状分子， $A_xB^{y+}(C^-)_y$ 中， $x+y=2^{2+d}$ ；d 表示所述树状分子的代数。在一些实施方案中，x 与 y 的比值为 1:3~3:1。

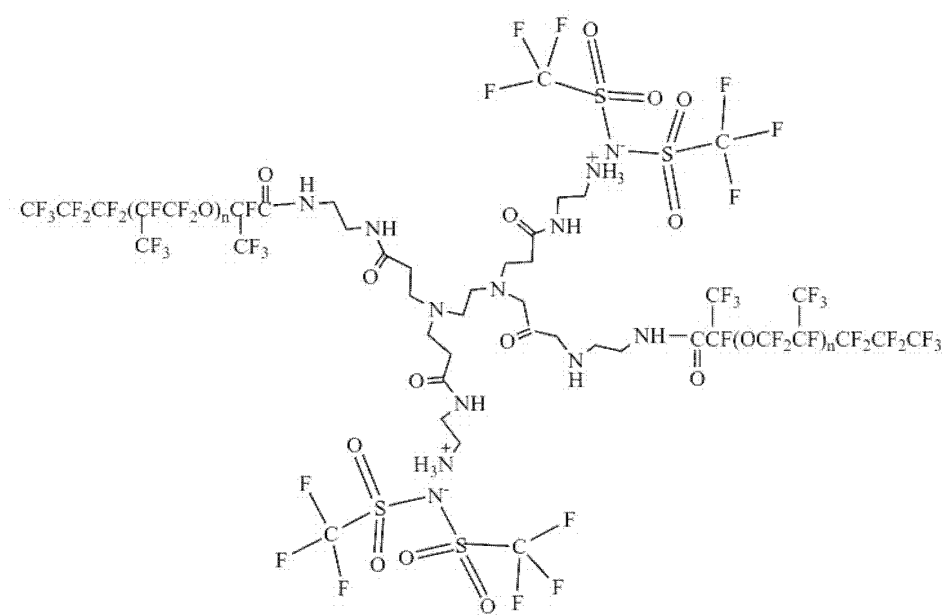
在一些实施方案中，d 为 0 或 1，则 $x+y=4$ 或 8，x 的范围优选为 2~6，y 的范围优选为 2~6。

根据本发明提供的润滑油摩擦改进剂，其中，树状分子阳离子基团 B^{y+} 上基团 A 和 C^- 阴离子的位置没有特殊要求。

例如，以 B 为 0 代 PAMAM 树状分子，所述润滑油摩擦改进剂的结构可以如式 I 或 II 所示，



I



II。

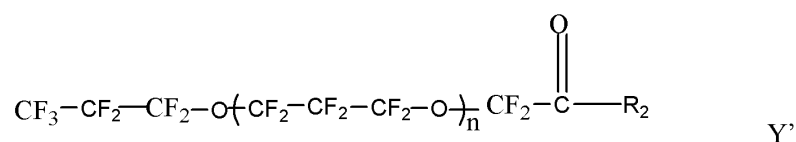
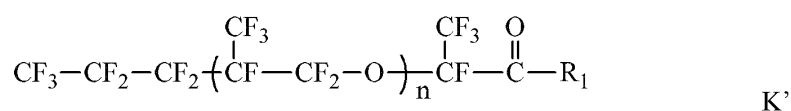
第二方面，本发明提供了润滑油摩擦改进剂的制备方法，其中，所述制备方法包括以下步骤：

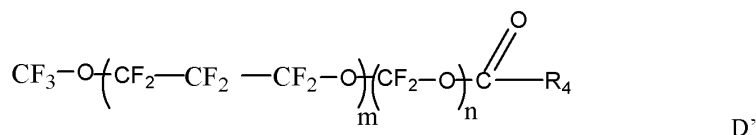
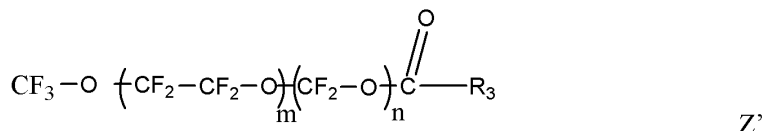
S100、使全氟聚醚酰化剂与多元胺化合物或端基为氨基的树状分子在溶剂和促进剂存在下进行酰胺化反应，得到第一反应产物溶液；

S200、向步骤 S100 中得到的第一反应产物溶液中加入酸和选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、三氟三(五氟乙基)磷酸阴离子、双三氟甲基磺酰亚胺阴离子、 Mn_2O_4 和 ClO_4^- 中的至少一种阴离子的盐并搅拌反应，得到第二反应产物溶液；

S300、将步骤 S200 中得到的第一反应产物溶液中和、分液和除去溶剂，得到目标产物。

根据本发明提供的制备方法，其中，步骤 S100 中所述全氟聚醚酰化剂为选自式 K' 、 Y' 、 Z' 和 D' 中的至少一种酰化剂，





其中，R₁、R₂、R₃和R₄各自独立地为氟、氯、溴、酸酐或羟基。

根据本发明提供的制备方法，其中，步骤S100中所述多元胺化合物选自乙二胺、三乙基二胺、对联苯二胺、1,4-二苯胺或1,4-二苯甲胺和三（2-胺乙基）胺；和/或所述树状分子为以乙二胺、三乙基二胺、对联苯二胺、1,4-二苯胺、1,4-二苯甲胺或三（2-胺乙基）胺为核的PAMAM树状分子，所述树状分子的代数优选为0~10，更优选为0~4，最优选为0~3。

根据本发明提供的制备方法，其中，步骤S100中全氟聚醚酰化剂与所述多元胺化合物或所述树状分子的摩尔比为x:1。

根据本发明提供的制备方法，其中，步骤S100中所述促进剂为吡啶和/或三乙胺。本发明中，采用诸如吡啶和/或三乙胺的促进剂，有助于促进反应进行。

根据本发明提供的制备方法，其中，步骤S100中所述溶剂为1,1,2-三氟三氯乙烷(F113)。本发明中，采用诸如F113的溶剂，反应完全。

根据本发明提供的制备方法，其中，步骤S100包括：

S101、将全氟聚醚酰化剂与溶剂和促进剂混合，得到混合物；

S102、在-5~0℃的温度下，向步骤S101中得到的混合物中加入多元胺化合物或端基为氨基的树状分子，回流反应，得到回流反应产物；

S103、将步骤S102中得到的回流反应产物中和、分液，得到第一反应产物溶液。

在一些实施方案中，步骤S101中，混合物中全氟聚醚酰化剂的质量比为1:0.5~1:30，优选为1:1~1:10。

根据本发明提供的制备方法，其中，步骤S200中所述盐与所述多元胺化合物或所述树状分子的摩尔比为y:1。在一些实施方案中，x与y的比值为1:3~3:1。

在一些实施方案中，步骤S200中所述盐选自锂盐、钠盐和钾盐中的至少一种。

根据本发明提供的制备方法，其中，步骤S200中所述酸与所述盐的摩尔比为1:1~20:1，优选为1:1~10:1

在一些实施方案中，所述酸选自硝酸、硫酸和盐酸中的至少一种。

根据本发明提供的制备方法,其中,步骤 S103 和 S300 中各自独立地采用包含碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种的水溶液进行中和。

第三方面,本发明提供了所述制备方法制得的润滑油摩擦改进剂。

第四方面,本发明提供了所述润滑油摩擦改进剂或所述制备方法制得的润滑油摩擦改进剂在润滑油中的应用。

第五方面,本发明提供了润滑油组合物,其中,所述润滑油组合物包括 90~99 重量份的基础润滑油和 1~10 重量份的润滑油摩擦改进剂,所述基础润滑油为选自氟油和氟脂中的至少一种。

根据本发明提供的润滑油组合物,其中,所述润滑油组合物包括 92~97 重量份的基础润滑油和 3~8 重量份的润滑油摩擦改进剂。

本发明具有以下优势:本发明的润滑油摩擦改进剂与氟油和氟脂的溶解性好,添加后在氟油和氟脂中不出现沉淀,可以明显改善诸如氟油和氟脂的润滑油的抗磨损性能。

附图说明

图 1 是根据本发明的润滑油摩擦改进剂的一种实施方案的制备流程图。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但并不构成对本发明的任何限制。

实施例 1

参照图 1,采用以下方法来制备润滑油摩擦改进剂。

(1) 在 300 mL 三口烧瓶中,在搅拌下分别加入 3 g K 型全氟聚醚酰氟(中国石化润滑油公司提供, $n=7$)、1 mL 吡啶和 100 mL F113 (1, 1, 2-三氟三氯乙烷)。在 -3°C 条件下,滴加 2 g 0 代 PAMAM 树状分子(购自威海市晨源有机硅新材料有限公司,商品名为 CYD-100A,核为乙二胺)。滴加完成后,在 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ 条件下,搅拌 1 h。然后逐渐升温,在回流条件下,反应 3 h 后,停止加热。当反应温度降至 $25\sim 30^{\circ}\text{C}$,加入饱和碳酸氢钠水溶液 150 mL,搅拌 5 min 后,通过分液漏斗,留取下层溶液。

(2) 向上述溶液中加入 2 mL 浓度为 98% 的硝酸, 常温搅拌 7 min 后, 加入 8 g 双三氟甲基磺酰亚胺锂, 搅拌反应 5 h 后, 停止反应。然后加入 150 mL 饱和碳酸氢钠水溶液, 常温搅拌 5 min 后, 通过分液漏斗, 留取下层溶液。对于这个下层溶液, 再加入 150 mL 饱和碳酸氢钠水溶液, 常温搅拌 5 min 后, 通过分液漏斗, 留取下层溶液。

(3) 将上述下层溶液, 通过减压蒸馏除去 F113 溶剂后, 得到粘稠液体 4g, 即为目标产物。

采用红外光谱法表征所得产物, 其中: 2929.69 cm^{-1} 和 $1456.85\sim1305.25\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2$ 吸收峰, $2375.19\sim2208.8\text{ cm}^{-1}$ 为胺盐吸收峰, 1819.08 cm^{-1} 为 $-\text{C}(\text{O})-$ 吸收峰, 1696.82 cm^{-1} 和 1635.98 cm^{-1} 为 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 吸收峰; 1116.10 cm^{-1} 为叔胺吸收峰。

实施例 2

(1) 在 300 mL 三口烧瓶中, 在搅拌下分别加入 3g K 型全氟聚醚酰氟 (中国石化润滑油公司提供, $n=10$)、1 mL 吡啶和 100 mL F113 (1, 1, 2-三氟三氯乙烷)。在 -3°C 条件下, 滴加 1.5 g 2 代 PAMAM 树状分子 (购自威海市晨源有机硅新材料有限公司, 商品名为 CYD-120A, 核为乙二胺)。滴加完成后, 在 $-5\sim0^\circ\text{C}$ 条件下, 搅拌 1 h。然后逐渐升温, 在回流条件下, 反应 3 h 后, 停止加热。当反应温度降至 $25\sim30^\circ\text{C}$, 加入饱和碳酸氢钠水溶液 150 mL, 搅拌 5 min 后, 通过分液漏斗, 留取下层溶液。

(2) 在上述溶液中, 加入 2 mL 浓度为 98% 的硝酸, 常温搅拌 7 min 后, 加入 10 g BF_4Li , 搅拌反应 5 h 后, 停止反应。然后加入 150 mL 饱和碳酸氢钠水溶液, 常温搅拌 5 min 后, 通过分液漏斗, 留取下层溶液。对于这个下层溶液, 再加入 150 mL 饱和碳酸氢钠水溶液, 常温搅拌 5 min 后, 通过分液漏斗, 留取下层溶液。

(3) 将上述下层溶液, 通过减压蒸馏除去 F113 溶剂后, 得到粘稠液体 3.8 g, 即为目标产物。

采用红外光谱法表征所得产物, 其中, 各峰位置与实施例 1 基本相同。

实施例 3

(1) 在 300 mL 三口烧瓶中, 在搅拌下分别加入 3 g Z 型全氟聚醚酰氟 (中国石化润滑油公司提供, $m=2$, $n=10$)、1 mL 吡啶和 100 mL F113 (1, 1, 2-三氟三氯乙烷)。在 -3°C 条件下, 滴加 1.8g 1 代 PAMAM 树状分子 (购自威海市晨源有机硅新材料有限公司, 商品名为 CYD-110A, 核为三乙基二胺)。滴加完成后, 在 $-5\sim0^\circ\text{C}$ 条件下, 搅拌 1 h。然后逐渐升温,

在回流条件下，反应 3 h 后，停止加热。当反应温度降至 25~30℃，加入饱和碳酸氢钠水溶液 150 mL，搅拌 5 min 后，通过分液漏斗，留取下层溶液。

(2) 向上述溶液中加入 2 mL 浓度为 98% 的硝酸，常温搅拌 7 min 后，加入 10 g LiPF₆，搅拌反应 5 h 后，停止反应。然后加入 150 mL 饱和碳酸氢钠水溶液，常温搅拌 5 min 后，通过分液漏斗，留取下层溶液。对于这个下层溶液，再加入 150 mL 饱和碳酸氢钠水溶液，常温搅拌 5 min 后，通过分液漏斗，留取下层溶液。

(3) 将上述下层溶液，通过减压蒸馏除去 F113 溶剂后，得到粘稠液体 4.5 g，即为目标产物。

采用红外光谱法表征所得产物，其中，各峰位置与实施例 1 基本相同。

实施例 4

(1) 在 300 mL 三口烧瓶中，在搅拌下分别加入 3g D 型全氟聚醚酰氟（由中国石化润滑油公司提供，n=8）、1 mL 吡啶和 100 mL F113（1, 1, 2-三氟三氯乙烷）。在 -3℃ 条件下，滴加 1.5g 3 代 PAMAM 树状分子（购自威海市晨源有机硅新材料有限公司，商品名为 CYD-130A，核为对联苯二胺）。滴加完成后，在 -5~0℃ 条件下，搅拌 1 h。然后逐渐升温，在回流条件下，反应 3 h 后，停止加热。当反应温度降至 25~30℃，加入饱和碳酸氢钠水溶液 150 mL，搅拌 5 min 后，通过分液漏斗，留取下层溶液。

(2) 向上述溶液中加入 2 mL 浓度为 98% 的硝酸，常温搅拌 7 min 后，加入 14 g LiAsF₆，搅拌反应 5 h 后，停止反应。然后加入 150 mL 饱和碳酸氢钠水溶液，常温搅拌 5 min 后，通过分液漏斗，留取下层溶液。对于这个下层溶液，再加入 150 mL 饱和碳酸氢钠水溶液，常温搅拌 5 min 后，通过分液漏斗，留取下层溶液。

(3) 将上述下层溶液，通过减压蒸馏除去 F113 溶剂后，得到粘稠液体 4.2 g，即为目标产物。

采用红外光谱法表征所得产物，其中，各峰位置与实施例 1 基本相同。

实施例 5

(1) 在 300 mL 三口烧瓶中，在搅拌下分别加入 3g Y 型全氟聚醚酰氟（由中国石化润滑油公司提供，n=8）、1 mL 三乙胺和 100 mL F113（1, 1, 2-三氟三氯乙烷）。在 -3℃ 条件下，滴加 4g 三（2-胺乙基）胺（购自阿拉丁试剂有限公司）。滴加完成后，在 -5~0℃ 条件下，

搅拌 1 h。然后逐渐升温，在回流条件下，反应 3 h 后，停止加热。当反应温度降至 25~30℃，加入饱和碳酸氢钠水溶液 150 mL，搅拌 5 min 后，通过分液漏斗，留取下层溶液。

(2) 向上述溶液中加入 2 mL 浓度为 98% 的硝酸，常温搅拌 7 min 后，加入 8 g 双三氟甲基磺酰亚胺锂，搅拌反应 5 h 后，停止反应。然后加入 150 mL 饱和碳酸氢钠水溶液，常温搅拌 5 min 后，通过分液漏斗，留取下层溶液。对于这个下层溶液，再加入 150 mL 饱和碳酸氢钠水溶液，常温搅拌 5 min 后，通过分液漏斗，留取下层溶液。

(3) 将上述下层溶液，通过减压蒸馏除去 F113 溶剂后，得到粘稠液体 3.8 g，即为目标产物。

采用红外光谱法表征所得产物，其中，各峰位置与实施例 1 基本相同。

实施例 6

(1) 在 300 mL 三口烧瓶中，在搅拌下分别加入 3g Y 型全氟聚醚酰氟（由中国石化润滑油公司提供， $n=8$ ）、1 mL 三乙胺和 100 mL F113（1, 1, 2-三氟三氯乙烷）。在 -3℃ 条件下，滴加 4.2g 1,4-二苯甲胺（购自阿拉丁试剂有限公司）。滴加完成后，在 -5~0℃ 条件下，搅拌 1 h。然后逐渐升温，在回流条件下，反应 3 h 后，停止加热。当反应温度降至 25~30℃，加入饱和碳酸氢钠水溶液 150 mL，搅拌 5 min 后，通过分液漏斗，留取下层溶液。

(2) 向上述溶液中加入 2 mL 浓度为 98% 的硝酸，常温搅拌 7 min 后，加入 9 g BF_4Li ，搅拌反应 5 h 后，停止反应。然后加入 150 mL 饱和碳酸氢钠水溶液，常温搅拌 5 min 后，通过分液漏斗，留取下层溶液。对于这个下层溶液，再加入 150 mL 饱和碳酸氢钠水溶液，常温搅拌 5 min 后，通过分液漏斗，留取下层溶液。

(3) 将上述下层溶液，通过减压蒸馏除去 F113 溶剂后，得到粘稠液体 4.1 g，即为目标产物。

采用红外光谱法表征所得产物，其中，3010 cm^{-1} 为苯环上 H 吸收峰，2929.42 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 吸收峰，2372.31~2205.32 cm^{-1} 为胺盐吸收峰，1821.05 cm^{-1} 为 $-\text{C}(\text{O})-$ 吸收峰，1692.48 cm^{-1} 和 1632.75 cm^{-1} 为 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 吸收峰；1460 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} 为苯环吸收峰，1116.10 cm^{-1} 为叔胺吸收峰。

应用例 1

(1) 采用 HFRR 仪器对氟油（由中国石化润滑油公司提供，氟素真空泵油）进行摩擦磨损试验，其试验条件为：球/盘摩擦副、200g、80Hz、90℃、1h、1mm。测得平均摩擦系数为 0.122，盘磨损体积为 $1.295 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ ，盘磨损率为 $0.144 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{gs}$ 。

(2) 将 3 g 实施例 1 的润滑油摩擦改进剂加入到 97 g 氟油（由中国石化润滑油公司提供，氟素真空泵油）中，采用 HFRR 仪器对其进行摩擦磨损试验，其试验条件为：球/盘摩擦副、200g、80Hz、90℃、1h、1mm。测得平均摩擦系数为 0.118，盘磨损体积为 $7.18 \times 10^5 \mu\text{m}^3$ ，盘磨损率为 $0.0798 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{gs}$ 。

与单一氟油相比，加入 3% 润滑油摩擦改进剂的氟油，其摩擦系数略有降低，但盘磨损率明显降低，降低了 44.58%。由此可见，加入制备的润滑油摩擦改进剂的氟油，其抗磨损性能明显提高。

应用例 2

(1) 采用 HFRR 仪器对氟油（由中国石化润滑油公司提供，FM 110 镀膜屏蔽油）进行摩擦磨损试验，其试验条件为：球/盘摩擦副、200 g、80 Hz、90 °C、1 h、1 mm。测得平均摩擦系数为 0.122，盘磨损体积为 $1.295 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ ，盘磨损率为 $0.144 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{gs}$ 。

(2) 将 5 g 实施例 2 的润滑油摩擦改进剂加入到 95 g 氟油（由中国石化润滑油公司提供，FM 110 镀膜屏蔽油）中，采用 HFRR 仪器对其进行摩擦磨损实验，其实验条件为：球/盘摩擦副、200g、80hz、90℃、1h、1mm。测得平均摩擦系数为 0.115，盘磨损体积为： $6.77 \times 10^5 \mu\text{m}^3$ ，盘磨损率为 $0.0752 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{gs}$ 。

与单一氟油相比，加入 5% 润滑油摩擦改进剂的氟油，其摩擦系数略有降低，但盘磨损率明显降低，降低了 47.78%。由此可见，加入制备的润滑油摩擦改进剂的氟油，其抗磨损性能明显提高。

应用例 3

1) 采用 HFRR 仪器对氟脂（由中国石化润滑油公司提供，耐高温润滑油脂）进行摩擦磨损试验，其实验条件为：球/盘摩擦副、200 g、50 Hz、90 °C、1 h、2 mm。测得平均摩擦系数为 0.142，盘磨斑直径为 126 μm 。

(2) 将 8 g 实施例 3 的润滑油摩擦改进剂加入到 92 g 氟脂（由中国石化润滑油公司提供，耐高温润滑油脂）中，采用 HFRR 仪器对其进行摩擦磨损试验，其实验条件为：球/盘摩擦副、200 g、50 Hz、90 °C、1 h、2 mm。测得平均摩擦系数为 0.115，盘磨斑直径为 92 μm 。

与单一氟脂相比,加入 8% 润滑油摩擦改进剂的氟脂,其摩擦系数和盘磨斑直径明显降低,分别降低了 19.01% 和 26.98%。由此可见,加入制备的润滑油摩擦改进剂的氟脂,其摩擦磨损性能明显提高。

应用例 4

1) 采用 HFRR 仪器对氟脂(由中国石化润滑油公司提供,耐高温润滑油脂)进行摩擦磨损试验,其实验条件为:球/盘摩擦副、200 g、50 Hz、90 °C、1 h、2 mm。测得平均摩擦系数为 0.142,盘磨斑直径为 126 μm 。

(2) 将 9 g 实施例 4 的润滑油摩擦改进剂加入到 91g 氟脂(由中国石化润滑油公司提供,耐高温润滑油脂)中,采用 HFRR 仪器对其进行摩擦磨损试验,其实验条件为:球/盘摩擦副、200 g、50 Hz、90 °C、1 h、2 mm。测得平均摩擦系数为 0.108,盘磨斑直径为 87 μm 。

与单一氟脂相比,加入 9% 润滑油摩擦改进剂的氟脂,其摩擦系数和盘磨斑直径明显降低,分别降低了 23.94% 和 30.95%。由此可见,加入制备的润滑油摩擦改进剂的氟脂,其摩擦磨损性能明显提高。

应用例 5

(1) 采用 HFRR 仪器对氟油(由中国石化润滑油公司提供,FM 110 镀膜屏蔽油)进行摩擦磨损试验,其试验条件为:球/盘摩擦副、200 g、80 Hz、90 °C、1 h、1 mm。测得平均摩擦系数为 0.122,盘磨损体积为 $1.295 \times 10^6 \mu\text{m}^3$,盘磨损率为 $0.144 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{gs}$ 。

(2) 将 10 g 实施例 5 的润滑油摩擦改进剂加入到 90 g 氟油(由中国石化润滑油公司提供,FM 110 镀膜屏蔽油)中,采用 HFRR 仪器对其进行摩擦磨损实验,其实验条件为:球/盘摩擦副、200g、80hz、90°C、1h、1mm。测得平均摩擦系数为 0.112,盘磨损体积为: $7.87 \times 10^5 \mu\text{m}^3$,盘磨损率为 $0.0874 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{gs}$ 。

与单一氟油相比,加入 10% 润滑油摩擦改进剂的氟油,其摩擦系数略有降低,但盘磨损率明显降低,降低了 39.28%。由此可见,加入制备的润滑油摩擦改进剂的氟油,其抗磨损性能明显提高。

应用例 6

1) 采用 HFRR 仪器对氟油(由中国石化润滑油公司提供,FM 110 镀膜屏蔽油)进行摩擦磨损试验,其试验条件为:球/盘摩擦副、200 g、80 Hz、90 °C、1 h、1 mm。测得平均摩擦系数为 0.122,盘磨损体积为 $1.295 \times 10^6 \mu\text{m}^3$,盘磨损率为 $0.144 \times 10^{-6} \text{mm}^2/\text{gs}$ 。

(2)将 1 g 实施例 6 的润滑油摩擦改进剂加入到 99 g 氟油(由中国石化润滑油公司提供, FM 110 镀膜屏蔽油)中, 采用 HFRR 仪器对其进行摩擦磨损实验, 其实验条件为: 球/盘摩擦副、200g、80hz、90℃、1h、1mm。测得平均摩擦系数为 0.117, 盘磨损体积为: $9.87 \times 10^5 \mu\text{m}^3$, 盘磨损率为 $0.0874 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{gs}$ 。

与单一氟油相比, 加入 1% 润滑油摩擦改进剂的氟油, 其摩擦系数略有降低, 但盘磨损率明显降低, 降低了 23.84%。由此可见, 加入制备的润滑油摩擦改进剂的氟油, 其抗磨损性能明显提高。

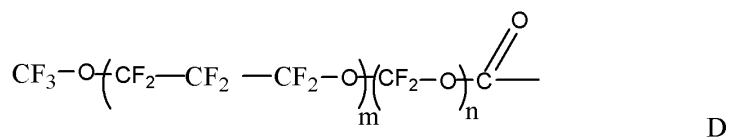
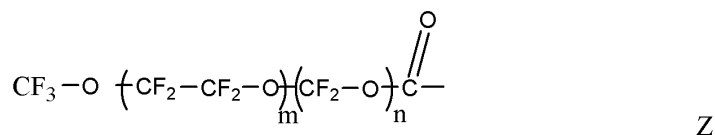
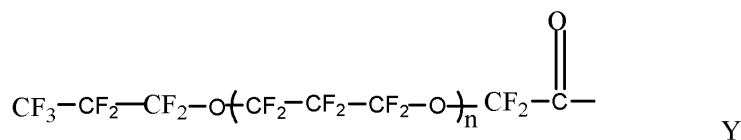
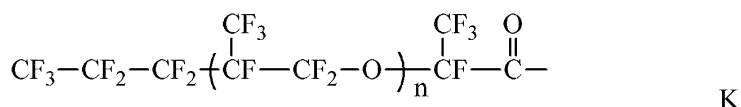
在本发明中提到的任何数值, 如果在任何最低值和任何最高值之间只是有两个单位的间隔, 则包括从最低值到最高值的每次增加一个单位的所有值。例如, 如果声明一种组分的量, 或诸如温度、压力、时间等工艺变量的值为 50-90, 在本说明书中它的意思是具体列举了 51-89、52-88.....以及 69-71 以及 70-71 等数值。对于非整数的值, 可以适当考虑以 0.1、0.01、0.001 或 0.0001 为一单位。这仅是一些特殊指明的例子。在本申请中, 以相似方式, 所列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能组合都被认为已经公开。

应当注意的是, 以上所述的实施例仅用于解释本发明, 并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述, 但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇, 而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改, 以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例, 但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例, 相反, 本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

权利要求书

1、润滑油摩擦改进剂，其中，所述润滑油摩擦改进剂的化学式为 $A_xB^{y+}(C^-)_y$ ，其中，A 表示全氟聚醚酰基， B^{y+} 表示具有 x 个氨基和 y 个铵离子的阳离子基团， C^- 为 BF_4^- （四氟化硼阴离子）、 PF_6^- （六氟磷酸阴离子）、 AsF_6^- （六氟砷酸阴离子）、 FAP^- （三氟三(五氟乙基)磷酸阴离子）、 $TFSI^-$ （双三氟甲基磺酰亚胺阴离子）、 $Mn_2O_4^-$ （锰酸根）或 ClO_4^- （高氯酸根），x 为大于等于 1 的整数，y 大于等于 1 的整数，且 $x+y \geq 2$ 。

2、根据权利要求 1 所述的润滑油摩擦改进剂，其中，A 为式 K、Y、Z 或 D 所示的基团：



其中，m 和 n 各自独立地为正整数，优选地，m 为 1~99，n 为 1~10；

优选地，A 为式 Z 或 D 所示的基团，m/n 值为 0.2~25，优选为 0.2~15，更优选为 0.2~10。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的润滑油摩擦改进剂，其中，B 为多元胺化合物或树状分子；

优选地，所述多元胺化合物选自乙二胺、三乙基二胺、对联苯二胺、1,4-二苯胺或 1,4-二苯甲胺和三（2-胺乙基）胺；

优选地，所述树状分子为以乙二胺、三乙基二胺、对联苯二胺、1,4-二苯胺、1,4-二苯甲胺或三（2-胺乙基）胺为核的 PAMAM 树状分子，所述树状分子的代数优选为 0~10，更优选为 0~4，最优选为 0~3。

4、根据权利要求 3 所述的润滑油摩擦改进剂，其中， $A_xB^{y+}(C^-)_y$ 中， $x+y \geq 3$ ，优选地， $x+y \geq 4$ ；

优选地，B 为树状分子， $A_xB^{y+}(C^-)_y$ 中， $x+y=2^{2+d}$ ；d 表示所述树状分子的代数；

更优选地，d 为 0 或 1，x 的范围为 2~6，y 的范围为 2~6。

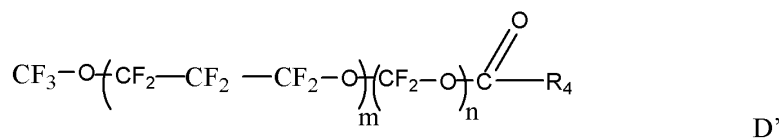
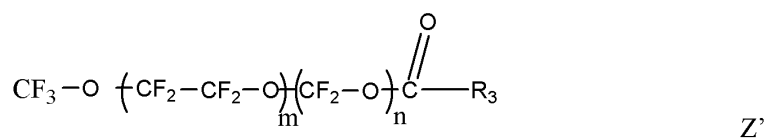
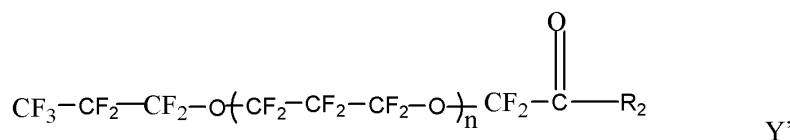
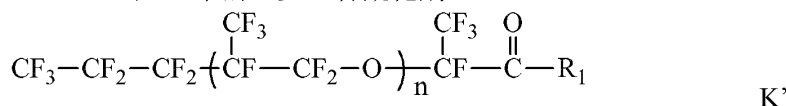
5、权利要求 1 至 4 中任一项所述的润滑油摩擦改进剂的制备方法，其中，所述制备方法包括以下步骤：

S100、使全氟聚醚酰化剂与多元胺化合物或端基为氨基的树状分子在溶剂和促进剂存在下进行酰胺化反应，得到第一反应产物溶液；

S200、向步骤 S100 中得到的第一反应产物溶液中加入酸和选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、三氟三(五氟乙基)磷酸阴离子、双三氟甲基磺酰亚胺阴离子、 Mn_2O_4 和 ClO_4^- 中的至少一种阴离子的盐并搅拌反应，得到第二反应产物溶液；

S300、将步骤 S200 中得到的第二反应产物溶液中和、分液和除去溶剂，得到目标产物。

6、根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，步骤 S100 中所述全氟聚醚酰化剂为选自式 K'、Y'、Z' 和 D' 中的至少一种酰化剂，



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地为氟、氯、溴、酸酐或羟基；和/或

步骤 S100 中所述多元胺化合物选自乙二胺、三乙基二胺、对联苯二胺、1,4-二苯胺或 1,4-二苯甲胺和三(2-胺乙基)胺；和/或所述树状分子为以乙二胺、三乙基二胺、对联苯二胺、1,4-二苯胺、1,4-二苯甲胺或三(2-胺乙基)胺为核的 PAMAM 树状分子，所述树状分子的代数优选为 0~10，更优选为 0~4，最优选为 0~3；和/或

步骤 S100 中所述促进剂为吡啶和/或三乙胺；和/或

步骤 S100 中所述溶剂为 1, 1, 2-三氟三氯乙烷；和/或

步骤 S100 包括：

S101、将全氟聚醚酰化剂与溶剂和促进剂混合，得到混合物；

S102、在 -5~0℃ 的温度下，向步骤 S101 中得到的混合物中加入多元胺化合物或端基

为氨基的树状分子，回流反应，得到回流反应产物；

S103、将步骤 S102 中得到的回流反应产物中和、分液，得到第一反应产物溶液。

7、根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法，其中，步骤 S200 中所述盐选自锂盐、钠盐和钾盐中的至少一种；和/或

步骤 S200 中所述酸选自硝酸、硫酸和盐酸中的至少一种；和/或

步骤 S103 和 S300 中各自独立地采用包含碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠和氢氧化钾中的至少一种的水溶液进行中和。

8、权利要求 1 至 4 中任一项所述的润滑油摩擦改进剂或权利要求 5 至 7 中任一项所述的制备方法制得的润滑油摩擦改进剂在润滑油中的应用。

9、润滑油组合物，其中，所述润滑油组合物包括 90~99 重量份的基础润滑油和 1~10 重量份的权利要求 1 至 4 中任一项所述的润滑油摩擦改进剂或权利要求 5 至 7 中任一项所述的制备方法制得的润滑油摩擦改进剂，所述基础润滑油为选自氟油和氟脂中的至少一种。

10、根据权利要求 9 所述的润滑油组合物，其中，润滑油组合物，其中，所述润滑油组合物包括 92~97 重量份的基础润滑油和 3~8 重量份的润滑油摩擦改进剂。